

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-309727**
(43)Date of publication of application : **02.12.1997**

(51)Int.Cl.

C01G 23/00
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/06
H01M 4/58
H01M 6/16
H01M 10/40

(21)Application number : **09-082323**

(71)Applicant : **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD**

(22)Date of filing : **14.03.1997**

(72)Inventor : **FUKITA TOKUO
KINOSHITA YOSHIKI**

(30)Priority

Priority number : **08 90404** Priority date : **18.03.1996** Priority country : **JP**

(54) LITHIUM TITANATE, ITS PRODUCTION AND LITHIUM BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain lithium titanate having many voids and controlled in particle size and shape by heating and dehydrating lithium titanate hydrate obtained by reacting a titanic acid compound with a lithium compound in water.

SOLUTION: A titanium compound is reacted with an ammonium compound in water at 0–50°C to afford a titanic acid compound. The titanic acid compound is reacted with a lithium compound at ≥50°C, as necessary, in water containing 0.01–5mol/L ammonium compound to provide lithium titanate hydrate. The lithium titanate hydrate is dried at 30–200°C and heated at 200–800°C and dehydrated to provide the lithium titanate having a laminate structure, 1–300m²/g specific surface area and 0.1–50μm longest particle diameter and having voids in particles.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309727

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 G 23/00			C 01 G 23/00	B
H 01 M 4/02			H 01 M 4/02	D
4/04			4/04	A
4/06			4/06	X
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 9 F ID (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-82323	(71)出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22)出願日	平成9年(1997)3月14日	(72)発明者	吹田 徳雄 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原 産業株式会社応用研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-90404	(72)発明者	木下 義樹 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原 産業株式会社応用研究所内
(32)優先日	平8(1996)3月18日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 チタン酸リチウムおよびその製造方法ならびにそれを用いてなるリチウム電池

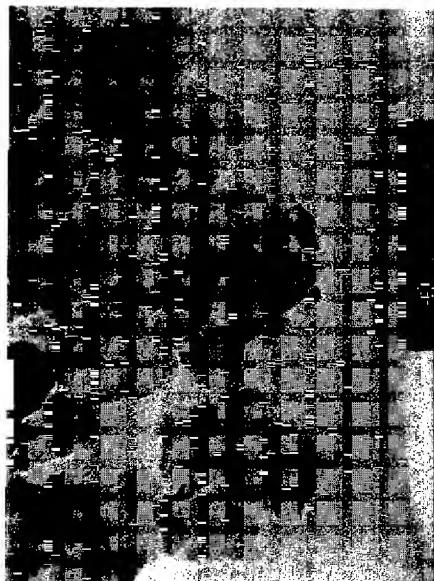
(57)【要約】

前面代用写真

【課題】 粒子内に多くの空隙を有するチタン酸リチウム、さらには、粒子の大きさや形状が制御されたチタン酸リチウムを提供すること。

【解決手段】 チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程、該チタン酸リチウム水和物を加熱脱水する工程からなる。

【効果】 本発明のチタン酸リチウムは、その空隙内にリチウムなどの物質やイオンを捕獲することができ、さらに、リチウムイオンのドープ、脱ドープをすみやかに行うことができるため、リチウム電池用負極などの特性に優れたものとなる。また、粒子の大きさや形状が制御されているため、紫外線吸収材などの種々の用途に利用できる有用な化合物である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 その粒子内に空隙を有することを特徴とするチタン酸リチウム。

【請求項2】 $1 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の比表面積を有することを特徴とする請求項1に記載のチタン酸リチウム。

【請求項3】 積層構造を有することを特徴とする請求項1に記載のチタン酸リチウム。

【請求項4】 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の最長粒子径を有することを特徴とする請求項1に記載のチタン酸リチウム。

【請求項5】 チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程、該チタン酸リチウム水和物を加熱脱水する工程からなることを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項6】 チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で水熱処理してチタン酸リチウム水和物を得ることを特徴とする請求項5に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項7】 水熱処理をアンモニウム化合物の存在下で行うことを特徴とする請求項6に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項8】 請求項1に記載のチタン酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用負極。

【請求項9】 請求項8に記載の負極を用いてなることを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池の負極材料などに有用な化合物であるチタン酸リチウムおよびその製造方法ならびにそれを用いてなるリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】チタン酸リチウムは一般式 $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}_4$ で表される化合物であり、代表的化合物としては $\text{Li}_{2.67} \text{Ti}_{1.33} \text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.33} \text{Ti}_{1.67} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14} \text{Ti}_{1.71} \text{O}_4$ などがある。このチタン酸リチウムを得るには、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を $700 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する方法が用いられている（特開平6-275263号を参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の従来技術の方法で得られるチタン酸リチウムは、粒子間の焼結が不均一に起こった焼結体であるため、粒子の大きさや形状が制御できないという問題がある。さらには、チタン酸リチウムを得る反応が酸化チタン粉末とリチウム化合物粉末との固固反応であるため、高温度の熱処理を行っても反

応性が悪く、原料粉末が多く残存するという問題もある。一方、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を 700°C 以下の低い温度で熱処理しても、反応が進まずチタン酸リチウムを得られないという問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、リチウム電池の負極材料などに有用なチタン酸リチウムを得るべく種々検討した結果、特定の方法で得られたチタン酸リチウム水和物を加熱脱水すると多くの空隙を有するチタン酸リチウムが得られること、しかも、粒子の大きさや形状が制御されたチタン酸リチウムであることなどを見出し、その後さらに検討して、本発明を完成了。

【0005】すなわち、本発明は、粒子内に多くの空隙を有するチタン酸リチウム、さらには、粒子の大きさや形状が制御されたチタン酸リチウムを提供することにある。また、本発明は、前記のチタン酸リチウムを効率よく得る方法を提供することにある。さらに、本発明は、前記のチタン酸リチウムを用いたリチウム電池用負極、さらには、それを用いたリチウム電池を提供することにある。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式 $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}_4$ で表されるチタン酸リチウムに関するものであって、チタン酸リチウムの単一相であってもチタン酸リチウムと酸化チタンとの混合物であってもよい。前記一般式中のX、Yの値は、X/Yの値で表して $0.5 \sim 2$ の範囲が好ましい組成物となる値である。本発明のチタン酸リチウムは、その粒子内に空隙を有することを特徴とする。チタン酸リチウム粒子の内部に空隙が存在すると、比表面積が上がり、その結果より多くのリチウムなどの物質やイオンを捕捉することができるため、リチウム電池用負極などの特性に優れたものとなる。この空隙の存在は、空隙量を測定することにより確認することができ、空隙量が $0.005 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であれば粒子内に空隙を有すると認めることができる。リチウム電池の負極材料などに用いる際の特性に優れていることから、空隙量は $0.01 \sim 1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 0.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。また、比表面積は $1 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、もっとも好ましくは $10 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0007】本発明のチタン酸リチウムの制御された好ましい粒子形状は積層構造であって、その層間に空隙を多量に確保することができる。積層構造とは、板状あるいは薄片状のチタン酸リチウム粒子が2以上積み重なった構造をいい、このような積層構造は電子顕微鏡観察により確認することができる。

【0008】また、本発明の好ましいチタン酸リチウムは微粒子状に大きさが制御されたものである。その粒子径（最長径）は適宜設計することができるが、リチウム

電池の負極材料などに用いる際の特性に優れていることから、0.1～50μmが好ましい範囲であり、0.2～30μmがより好ましい範囲である。

【0009】次に、本発明はチタン酸リチウムの製造方法であって、①チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る工程、②該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程、③該チタン酸リチウム水和物を加熱脱水する工程からなることを特徴とする。まず、前記①の工程はチタン酸の化合物を得る工程であって、それに用いるチタン化合物としては、硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンなどの無機チタン化合物やチタンアルコキシドなどの有機チタン化合物を用いることができ、特に、チタン酸リチウム内の不純物残量を少なくできる塩化チタンが好ましい。また、アンモニウム化合物としては、アンモニア水、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを用いることができる。このアンモニウム化合物に代えて、ナトリウム化合物、カリウム化合物などのアルカリ金属化合物を用いると、得られるチタン酸化合物内にナトリウムやカリウムの元素が残留し、その後の工程の加熱脱水の際に粒子間の焼結を引き起こし、粒子の大きさや形状を不均一にしやすいため好ましくない。前記のチタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で混合することにより反応が進み、オルトチタン酸(H_4TiO_4)またはその水素イオンがアンモニウムイオンに置換された $H_{4-n}(NH_4)_nTiO_4$ で表される化合物であるチタン酸化合物が得られる。 $H_{4-n}(NH_4)_nTiO_4$ のアンモニウムイオンの置換量は、反応の際のアンモニウムイオン濃度、遊離水酸基濃度、水素イオン濃度や反応温度などの条件を調整することにより任意に変えられる。得られるチタン酸化合物の粒子径はその後の工程で得られるチタン酸リチウムの粒子径に影響を及ぼすため、前記の反応温度を0～50℃の範囲に設定して行うと微粒子状のチタン酸化合物が得られ、さらには、微粒子状のチタン酸リチウムが得られるため好ましく、より好ましい温度範囲は5～40℃であり、もっとも好ましい温度範囲は10～30℃である。

【0010】このようにして得られたチタン酸化合物を、必要に応じて、汎過したり、洗浄したり、酸洗浄したり、あるいは乾燥したりしてもよい。

【0011】次の②の工程は、前記①の工程で得られたチタン酸化合物を用いてチタン酸リチウム水和物を得る工程であって、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させる工程である。前記のリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどの水可溶性リチウム化合物を用いることができる。このリチウム化合物とチタン酸化合物とを水中で混合することにより反応が進む。この反応の温度を50℃以上にすると、結晶性の優れたチタン酸リ

チウム水和物が得られるため好ましい。より好ましい温度範囲は100℃以上であり、さらに好ましい温度範囲は100～250℃であり、もっとも好ましい温度範囲は130～200℃である。100℃以上の温度で反応を行う場合には、リチウム化合物とチタン酸化合物とをオートクレーブに入れ、飽和蒸気圧下または加圧下で水熱処理するのが好ましい。この水熱処理をアンモニウム化合物の存在下で行うと、より低い水熱処理温度でも結晶性のよい形状の整ったチタン酸リチウム水和物が得られるため、より好ましい。水熱処理の際に存在させるアンモニウム化合物としては、アンモニア水、アンモニアガス、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを用いることができる。存在させるアンモニウム化合物の量は0.01～5モル/1程度であり、好ましくは0.1～3モル/1である。このような水熱処理により、積層構造を有するチタン酸リチウム水和物を得ることができる。

【0012】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物を汎過し、必要に応じて洗浄したり、乾燥したりしてもよい。乾燥の温度は、チタン酸リチウム水和物が結晶水を放出する温度以下の温度であれば適宜設定することができ、30～200℃程度の温度が適当である。

【0013】さらに次の③の工程は、前記②の工程で得られたチタン酸リチウム水和物を加熱脱水してチタン酸リチウムを得る工程である。加熱脱水の温度は、チタン酸リチウム水和物が結晶水を放出する温度以上の温度から、得られるチタン酸リチウムの空隙が消失する温度以下の温度までである。この加熱脱水の温度範囲は、チタン酸リチウム水和物の組成や結晶水の量などで異なる場合があると考えられるが、概ね200～800℃程度であり、空隙が多いチタン酸リチウムを得るうえでは、250～700℃の範囲が好ましく、350～650℃の範囲がより好ましい。このようにして本発明のチタン酸リチウムが得られる。

【0014】次に、本発明は、前記のチタン酸リチウムからなるリチウム電池用負極であり、さらには、その負極を用いてなるリチウム電池である。リチウム電池用負極は、本発明のチタン酸リチウムにカーボンブラックなどの導電材とフッ素樹脂などのバインダとを加え、適宜成形して得られる。また、リチウム電池は、前記の負極と正極と電解液とを備える。正極には、リチウム含有二酸化マンガン、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、五酸化バナジウムなどの常用の材料を用いることができる。また、電解液には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1、2-ジメトキシエタンなどの溶媒にLiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄などのリチウム塩を溶解させたものなどの常用の電解液を用いることができる。これらの材料をそれぞれ組み合わせてリチウム電池を構成することができる。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0016】実施例1

(1) チタン酸化合物の合成

514ツロフラスコに、28重量%のアンモニア水911m1と純水1339m1とを入れ、攪拌下、溶液の温度が10～15℃になるように氷冷しながら、1.25モル/1の四塩化チタン水溶液2250m1を2時間かけて加え、その後、1時間熟成して沈殿物を得た。熟成後のpHは8.85であり、TiO₂濃度は50g/1であり、遊離水酸基濃度は0.5モル/1であった。

【0017】次に、前記の熟成後のスラリーに、35重量%の塩酸199m1を純水300m1で希釈した塩酸水溶液を1時間かけて添加してpHを5.50に調整した後、そのpHを保持しながら1時間熟成した。その後、沈殿物を沪過し、洗浄して、アンモニア、塩素イオンを除去した後、得られた沪過ケーキをリパルプしてTiO₂濃度50g/1のスラリーにした。次いで、氷冷しながら、このスラリーに、35重量%の塩酸26m1を純水104m1で希釈した塩酸水溶液を1時間かけて添加してpHを5.50に調整した後、そのpHを保持しながら1時間熟成し、次いで、沈殿物を沪過し、洗浄して、チタン酸化合物を得た。

【0018】このようにして得られたチタン酸化合物少量を50℃の温度で乾燥して、その物性を調べた。その結果、このチタン酸化合物は、微細な粒子の集合体(不定形)であり、X線的に非晶質であった。また、化学分析によると、その成分割合は、Ti 47.0重量%、NH₄ 1.44重量%、C 1.0.07重量%であり、その組成はH_{3.92}(NH₄)_{0.08}TiO₄であると推定される。さらに、DSC分析によると、111℃で脱水し、440℃でアナターゼに結晶化することがわかった。

【0019】(2) チタン酸リチウム水和物の合成

前記(1)で得られたチタン酸化合物をリパルプしてTiO₂濃度55.02g/1のスラリーを得た。このスラリーのpHは6.90であり、導電率は330μS/cmであった。このスラリー3.641を514ツロフラスコに仕込み、スラリーの温度が10～15℃になるように氷冷しながら、84.97gの水酸化リチウム一水塩を純水360m1に溶解した水溶液を1時間かけて加え、その後、1時間熟成した。添加終了後のスラリーのpHは12.1であり、TiO₂濃度は50g/1であった。また、添加したリチウム化合物は、Li/Tiモル比が0.8であった。次に、このようにして得られたスラリーをオートクレーブに仕込み、190℃の温度で2時間水熱処理した。水熱処理後のスラリーは、ペースト状に増粘しており、pHは13であり、アンモニア臭がした。次いで、水熱処理後のスラリーを沪過した

後、洗浄せずに50℃の温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0020】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が1μm、短径が0.8μm、厚さ16nm程度の極薄い板状形状を有する微粒子であって、厚み方向に4層程度重なった積層構造を有し、その層間隔はおよそ4nmであることがわかった。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti 45.6重量%、Li 5.37重量%、NH₄ <0.01重量%、C 1 <0.005重量%であり、その組成は熱処理による減量からLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄·H₂Oであると推定される。さらに、DSC分析によると、75℃で付着水が脱離し、215℃で結晶水を放出してLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄に相転移し、337℃で結晶化することがわかった。

【0021】(3) チタン酸リチウムの合成

前記(2)で得られたチタン酸リチウム水和物を瑪瑙鉢で粉碎した後、粉碎物15gをアルミナ坩堝に計り取り、250、400、500、600、700℃の温度に各々設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料A～E)を得た。

【0022】このようにして得られた試料A～Eの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、長径が1μm、短径が0.8μm、厚さ10～50nm程度の極薄い板状形状を有する微粒子であって、厚み方向に4層程度重なった積層構造を有していることがわかった。その層間隔は400℃の温度で加熱脱水した試料Bがもっとも広く、400℃より高い温度で加熱脱水した試料では、結晶成長と緻密化が起こり、層間隔が徐々に狭くなることがわかった。次に、BET方式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表1に示す。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソーポー28を用いた。この結果から、試料A～Eは、いずれも粒子内に空隙を有することがわかった。また、X線回折の回折パターンから、試料A～EはLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄であること、さらに、表2に示すように、加熱脱水の温度をあげると、面間隔は徐々に狭くなり、ASTMカードに記載された面間隔の値に近づくことがわかった。

【0023】

【表1】

試料	加熱脱水温度 (°C)	比表面積 (m ² / g)	空隙量 (m ¹ / g)
A	250	103.5	0.442
B	400	100.9	0.427
C	500	73.0	0.392
D	600	25.3	0.180
E	700	5.5	0.047

【0024】
【表2】

試料	加熱脱水温度 (°C)	面間隔 d (111) (オングストローム)	強度 (cps)	半価幅
B	400	4.870	445	—
C	500	4.839	930	0.51
D	600	4.833	1740	0.27
E	700	4.830	2435	0.24

【0025】実施例2

(1) チタン酸化合物の合成

前記実施例1の(1)に記載された方法に準じて、チタン酸化合物を得た。

(2) チタン酸リチウム水和物の合成

前記(1)で得られたチタン酸化合物をリバルブして TiO_2 濃度 56.24 g / 1 のスラリーを得た。このスラリー 1.494 L と純水 0.208 L を 314 ツロフラスコに仕込み、スラリーの温度が 10~15°C になるように氷冷しながら、3.075 N の水酸化リチウム水溶液を 1 時間かけて加え、次いで、純水 0.376 L を加えて 1 時間攪拌し熟成した。次に、このようにして得られたスラリーをオートクレーブに仕込み、170°C の温度で 4 時間水熱処理した。次いで、水熱処理後のスラリーを沪過した後、洗浄せずに 110°C の温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0026】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が 0.8 μm 、短径が 0.65 μm 、厚さ 20 nm 程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は 119.2 m^2 / g あり、空隙量は 0.408 m^1 / g であった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープ-28 を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、 $Ti 43.1$ 重量%、 $Li 4.85$ 重量%、 $NH_4 < 0.01$ 重量%、 C

< 0.005 重量% であり、X線回折から $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4 \cdot H_2O$ の存在が確認された。さらに、DSC 分析によると、208°C で結晶水を放出して $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ に相転移し、345°C で結晶化することがわかった。

【0027】(3) チタン酸リチウムの合成

前記(2)で得られたチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉碎した後、粉碎物 15 g をアルミナ坩堝に計り取り、550、590、630°C の温度に各々設定した電気炉に入れ、2 時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料 F~H)を得た。

【0028】このようにして得られた試料 F~H の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、長径が 0.2~0.3 μm の微粒子であり、極薄い板状形状を有していることがわかった。次に、BET 方式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表 3 に示す。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープ-28 を用いた。この結果から、試料 F~H は、いずれも粒子内に空隙を有するものであることがわかった。また、X線回折の回折パターンから、試料 F~H は $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ であることを確認した。

【0029】

【表3】

試料	加熱脱水温度 (°C)	比表面積 (m ² / g)	空隙量 (m ¹ / g)
F	550	50.2	0.264
G	590	26.1	0.127
H	630	10.2	0.072

【0030】実施例3

実施例2において、水熱処理温度を150°Cとすること以外は実施例2と同様に処理して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0031】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が0.8μm、短径が0.65μm、厚さ20nm程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は130.1m² / gであり、空隙量は0.327m¹ / gであった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープー28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti 43.2重量%、Li 4.80重量%、NH₄ < 0.01重量%、C 1 < 0.005重量%であり、X線回折からLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄ · H₂Oの存在が確認された。さらに、DSC分析によると、206°Cで結晶水を放出してLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄に相転移し、355°Cで結晶化することがわかった。

【0032】(3) チタン酸リチウムの合成

前記のチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉砕した後、粉砕物15gをアルミナ坩堝に計り取り、550、590、630°Cの温度に各自設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料I~K)を得た。

【0033】このようにして得られた試料I~Kの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、長径が0.2~0.3μmの微粒子であり、極薄い板状形状を有していることがわかった。次に、BET方式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表4に示す。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープー28を用いた。この結果から、試料I~Kは、いずれも粒子内に空隙を有するものであることがわかった。また、X線回折の回折パターンから、試料I~KはLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄であることを確認した。

【0034】

【表4】

試料	加熱脱水温度 (°C)	比表面積 (m ² / g)	空隙量 (m ¹ / g)
I	550	46.7	0.201
J	590	21.5	0.090
K	630	7.2	0.039

【0035】実施例4

(1) チタン酸化合物の合成

前記実施例1の(1)に記載された方法に準じて、チタン酸化合物を得た。

(2) チタン酸リチウム水和物の合成

前記(1)で得られたチタン酸化合物をリバブルしてTiO₂濃度55.02g/1のスラリーを得た。このスラリーのpHは6.90であり、導電率は330μS/cmであった。このスラリー3.641を514ツロフラスコに仕込み、スラリーの温度が10~15°Cになるように氷冷しながら、84.97gの水酸化リチウム一水塩を純水360mLに溶解した水溶液を1時間かけて加え、その後、1時間熟成した。添加終了後のスラリーのpHは12.1であり、TiO₂濃度は50g/1であった。また、添加したリチウム化合物は、Li/Tiモル比が0.8であった。次に、このようにして得られたスラリーを95°Cに昇温し、その温度で2時間反応させた。次いで、得られた反応スラリーを冷却し、次いで、沪過した後、洗浄せずに50°Cの温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0036】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、300nm程度の微粒子の集合体であり、極薄い板状形状を有していることがわかった。また、化学分析によると、その成分割合は、Ti 44.1重量%、Li 4.61重量%、NH₄ 0.02重量%、C 1 < 0.005重量%であり、X線回折からLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄ · H₂Oの存在が確認された。さらに、DSC分析によると、348°Cで結晶水を放出してLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄に相転移し、476°Cで結晶化することがわかった。

【0037】(3) チタン酸リチウムの合成

前記(2)で得られたチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉砕した後、粉砕物15gをアルミナ坩堝に計り取り、250、400、500、600°Cの温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料L~O)を得た。

【0038】このようにして得られたチタン酸リチウムの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、1μmの微粒子であり、極薄い板状形状を有していることがわかった。次に、BET方

式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表5に示す。この結果から、試料L～Oは、いずれも粒子内に空隙を有するものであることがわかった。また、X線回折の回折パターンから、試料L～Oは $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ であること、さらに、表6に示すように、加熱脱水の温度をあげると、面間隔は徐々に広くなり、ASTMカードに記載された面間隔の値に近づくことがわかった。

【0039】

【表5】

試料	加熱脱水温度 (°C)	比表面積 (m^2/g)	空隙量 (m^1/g)
L	250	5.6	0.013
M	400	54.2	0.142
N	500	42.9	0.125
O	600	9.5	0.040

【0040】

【表6】

試料	加熱脱水温度 (°C)	面間隔 d (111) (オングストローム)	強度 (cps)	半価幅
M	400	4.818	221	—
N	500	4.833	441	0.63
O	600	4.833	645	0.39

【0041】実施例5

実施例2において、水酸化リチウム水溶液を1時間かけて加えた後、8.71Nのアンモニア水溶液0.1381と純水0.2381を加えて1時間攪拌し熟成すること以外は実施例2と同様に処理して、チタン酸リチウム水和物を得た。なお、水熱処理時のアンモニウム化合物の濃度は0.5モル/1である。

【0042】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が0.8 μm 、短径が0.65 μm 、厚さ20nm程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は126.9 m^2/g であり、空隙量は0.389 m^1/g であった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソーブー28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti 43.0重量%、Li 4.83重量%、 NH_4 0.05重量%、C 1 < 0.005重量%であり、X線回折から $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ の存在が確認された。さらに、DSC

分析によると、208°Cで結晶水を放出して $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ に相転移し、344°Cで結晶化することがわかった。

【0043】(3) チタン酸リチウムの合成

前記のチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉砕した後、粉砕物1.5gをアルミナ坩堝に計り取り、550、590、630°Cの温度に各々設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料P～R)を得た。

【0044】このようにして得られた試料P～Rの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、長径が0.2～0.3 μm の微粒子であり、極薄い板状形状を有していることがわかった。次に、BET方式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表7に示す。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソーブー28を用いた。この結果から、試料P～Rは、いずれも粒子内に空隙を有するものであることがわかった。また、X線回折の回折パターンから、試料P～Rは $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ であることを確認した。

【0045】

【表7】

試料	加熱脱水温度 (°C)	比表面積 (m ² / g)	空隙量 (m ¹ / g)
P	550	52.3	0.240
Q	590	25.9	0.135
R	630	10.2	0.061

【0046】実施例6

実施例2において、水酸化リチウム水溶液を1時間かけて加えた後、8.71Nのアンモニア水溶液0.2761と純水0.11を加えて1時間攪拌し熟成すること以外は実施例2と同様に処理して、本発明のチタン酸リチウム水和物を得た。なお、水熱処理時のアンモニウム化合物の濃度は1.0モル/1である。

【0047】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が0.8μm、短径が0.65μm、厚さ20nm程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は113.9m²/gであり、空隙量は0.559m¹/gであった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープー28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti 42.7重量%、Li 4.97重量%、NH₄ 0.05重量%、C 1<0.005重量%であり、X線回折からLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄·H₂Oの存在が確認された。さらに、DSC分析によると、209°Cで結晶水を放出してLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄に相転移し、334°Cで結晶化することがわかった。

【0048】(3)チタン酸リチウムの合成

前記のチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉砕した後、粉砕物15gをアルミナ坩堝に計り取り、550、590、630°Cの温度に各々設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料S~U)を得た。

【0049】このようにして得られた試料S~Uの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、長径が0.2~0.3μmの微粒子であり、極薄い板状形状を有していることがわかった。次に、BET方式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表8に示す。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープー28を用いた。この結果から、試料S~Uは、いずれも粒子内に空隙を有するものであることがわかった。また、X線回折の回折

パターンから、試料S~UはLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄であることを確認した。

【0050】

【表8】

試料	加熱脱水温度 (°C)	比表面積 (m ² / g)	空隙量 (m ¹ / g)
S	550	64.9	0.438
T	590	36.4	0.230
U	630	16.0	0.102

【0051】水熱処理の際にアンモニウム化合物を存在させて得られた試料P~U(実施例5、6)とアンモニウム化合物を存在させずに得られた試料F~H(実施例2)とを比較すると、アンモニウム化合物を存在させた試料P~Uの方が空隙量が大きい程度であり、しかも、同じ水熱処理温度では結晶性のよい形状の整ったチタン酸リチウムが得られることがわかった。

【0052】前記の実施例1~6で得られた試料A~Uを用いた場合には、所望のリチウム電池用負極、さらにはリチウム電池が得られることが確認した。

【0053】

【発明の効果】本発明は、その粒子内に空隙を有することを特徴とするチタン酸リチウムであって、その空隙内にリチウムなどの物質やイオンを捕捉することができ、さらに、リチウムイオンのドープ、脱ドープをすみやかに行うことができるため、リチウム電池用負極などの特性に優れたものとなる。また、本発明のチタン酸リチウムは、粒子の大きさや形状が制御されているため、紫外線吸収材などの種々の用途に利用できる有用な化合物である。

【0054】また、本発明は、チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程、該チタン酸リチウム水和物を加熱脱水する工程からなることを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法であって、前記のチタン酸リチウムを効率よく得ることができる方法である。

【0055】さらに、本発明は、前記のチタン酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用負極であり、さらには、その負極を用いてなることを特徴とするリチウム電池であって、優れた電池特性を有し、一次電池または二次電池として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたチタン酸リチウム(試料C)の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で得られたチタン酸リチウム(試料

C) のX線回折図形である。

【図3】実施例1で得られたチタン酸リチウム（試料D）の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例1で得られたチタン酸リチウム（試料D）のX線回折図形である。

【図5】実施例4で得られたチタン酸リチウム（試料N）の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

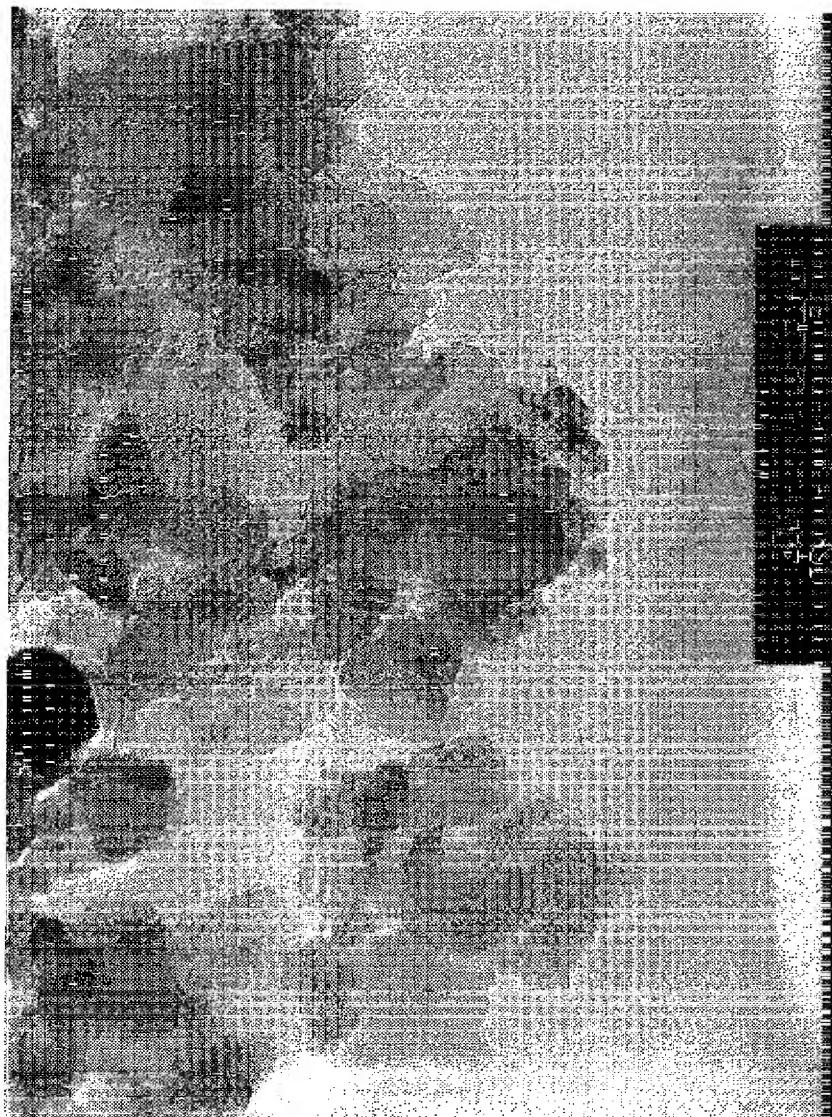
【図6】実施例4で得られたチタン酸リチウム（試料N）のX線回折図形である。

【図7】実施例4で得られたチタン酸リチウム（試料O）の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

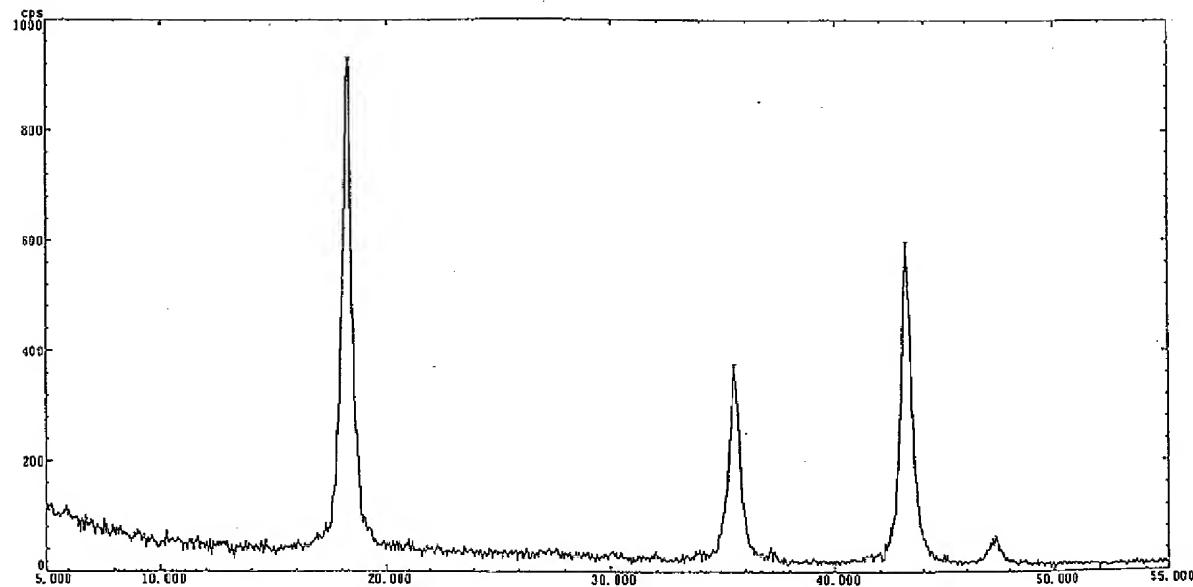
【図8】実施例4で得られたチタン酸リチウム（試料O）のX線回折図形である。

【図1】

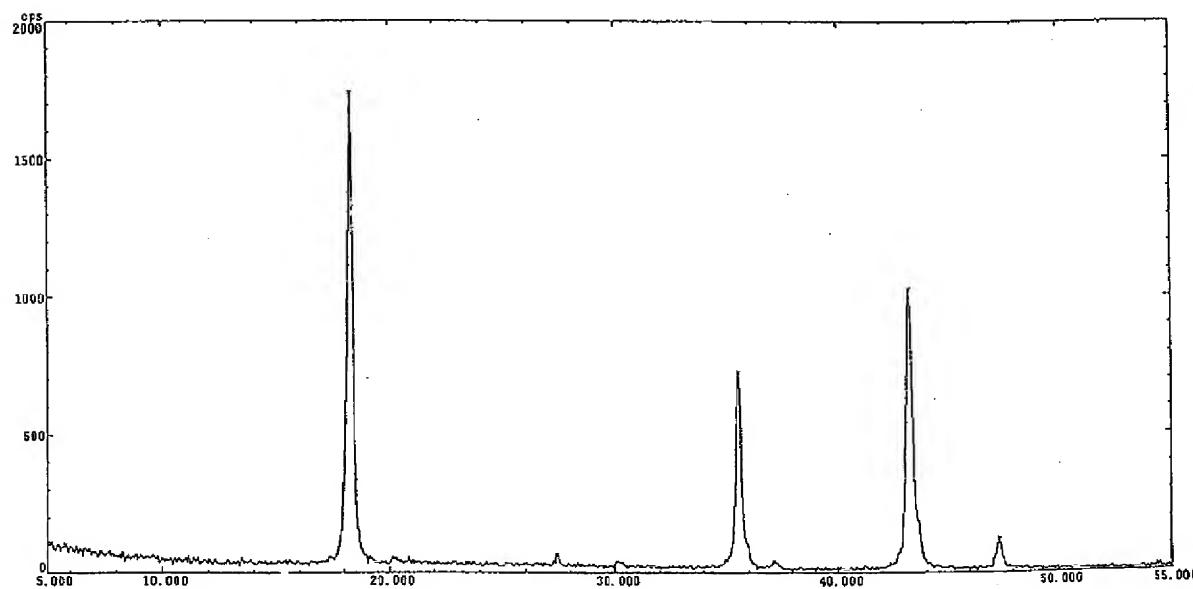
図面代用写真



【図2】

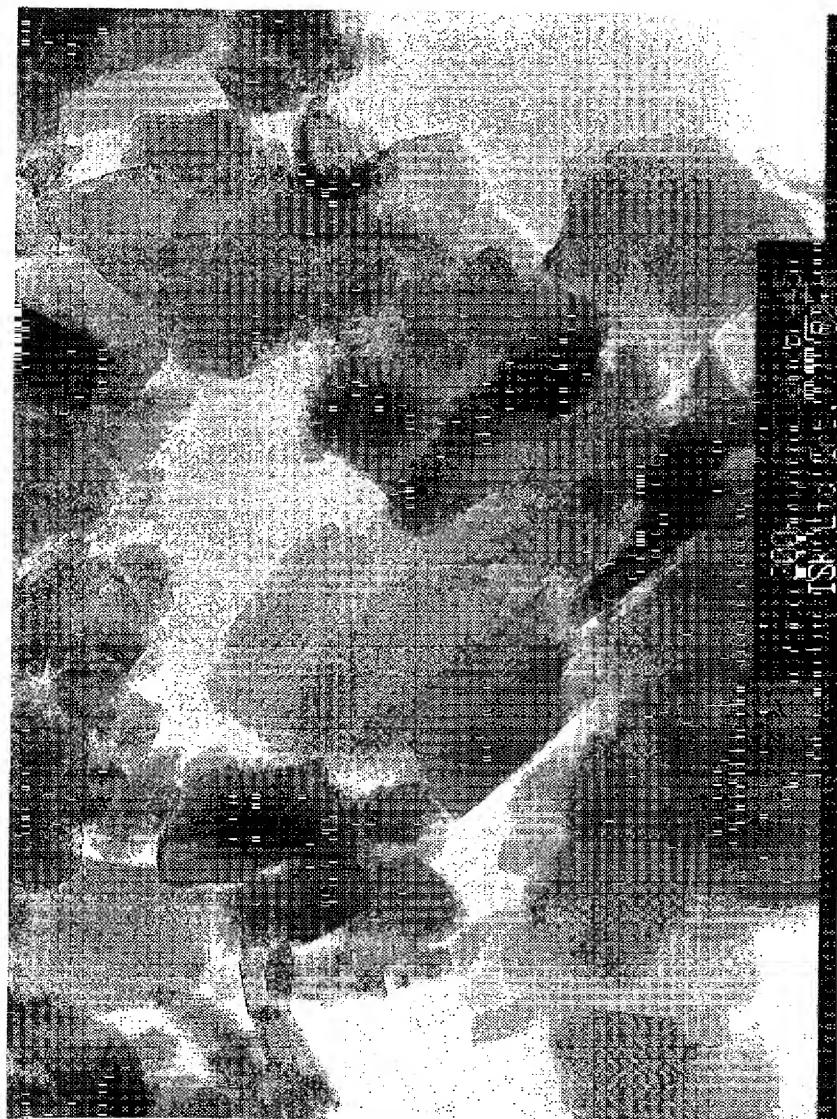


【図4】



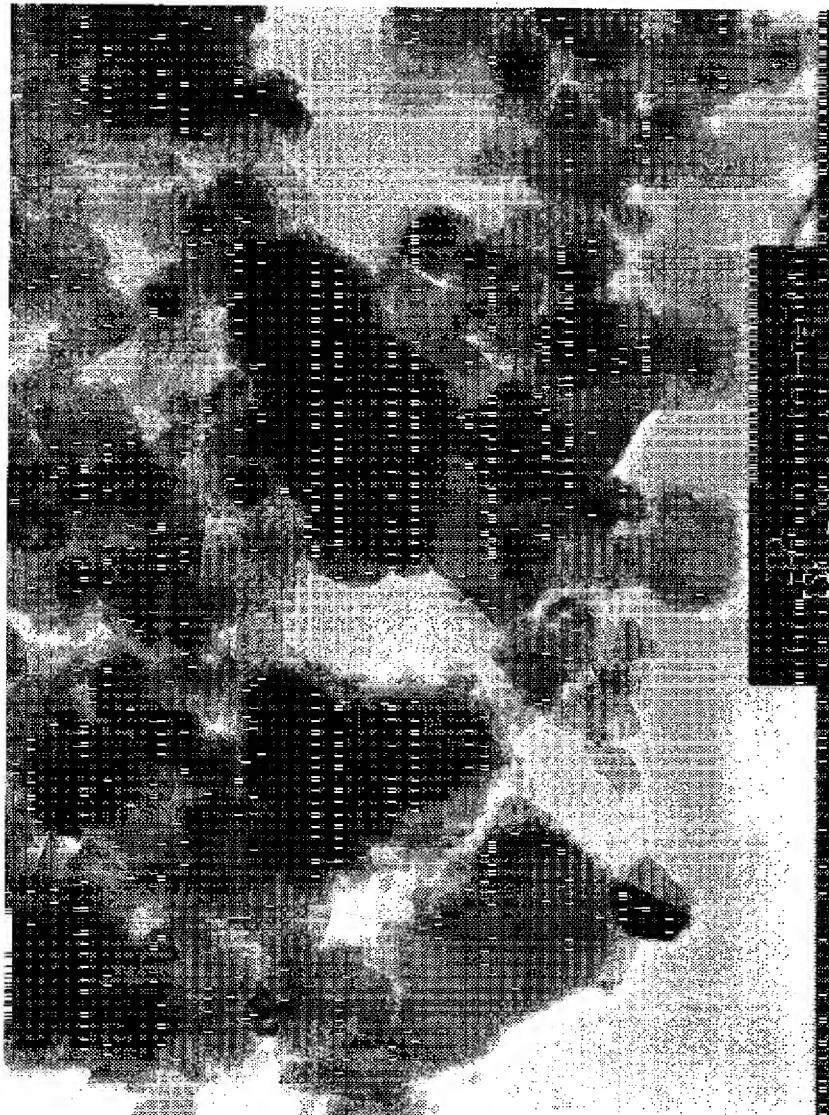
【図3】

図面代用写真

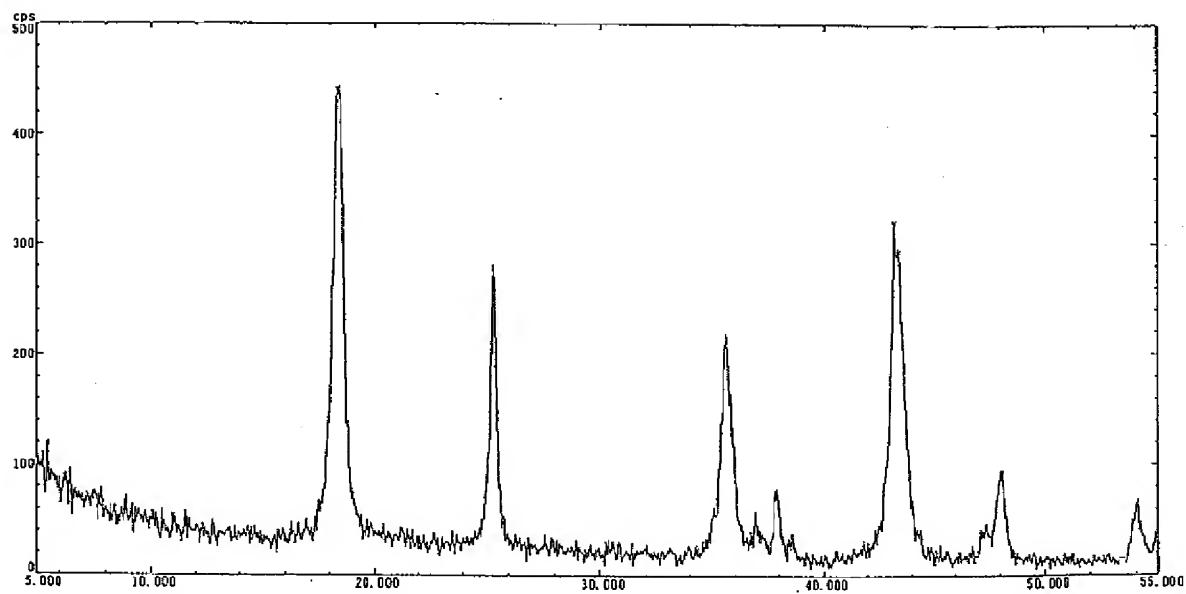


【図5】

図面代用写真



【図6】

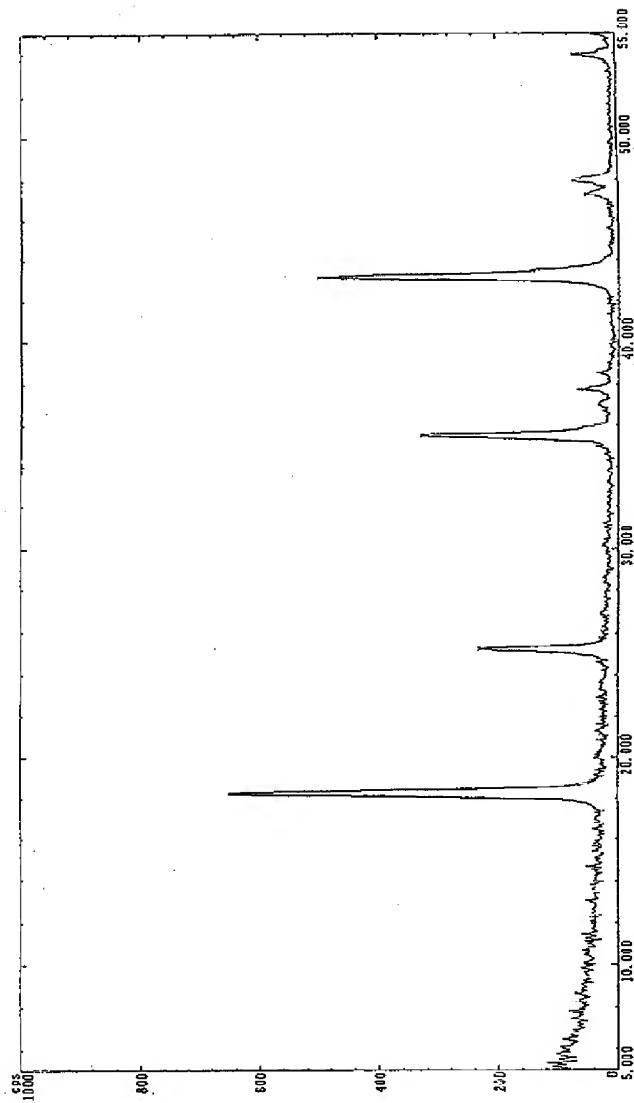


【図7】

図面代用写真



【図8】



フロントページの続き(51) Int.Cl.⁶H O 1 M 6/16
10/40

識別記号 庁内整理番号

F I

H O 1 M 6/16
10/40

技術表示箇所

Z
Z